



INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DEL SISTRATO EN LA SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO MEDIANTE LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER

Manuel Alejandro Castellanos Vega
Bryan Cifuentes Grajales

Universidad Tecnológica de Pereira
Facultad de Ingeniería
Ingeniería física
Pereira, Colombia
2020

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO EN LA SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO MEDIANTE LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER

**Manuel Alejandro Castellanos Vega
Bryan Cifuentes Grajales**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar por el título de:
Ingeniero Físico

Director:
PhD. Henry Riascos Landázuri

Grupo de investigación:
Plasma, láser y aplicaciones

**Universidad Tecnológica de Pereira
Facultad de Ingeniería
Ingeniería física
Pereira, Colombia
2020**

Agradecimientos

En primer lugar, agradecemos a todas las personas que han contribuido en la realización de este proyecto. Especialmente a nuestro director Henry Riascos Landázuri por su guía, enseñanza y paciencia en el camino de la investigación y culminación de este trabajo. También le agradecemos a la profesora Renata Antoun Simao de la Universidad Federal de Rio de Janeiro quien facilitó los equipos para realizar las caracterizaciones y a Juan David López Vargas por realizar las caracterizaciones requeridas en este trabajo.

Resumen

Este trabajo consiste en la síntesis y análisis de películas delgadas de óxido de grafeno (GO) mediante la técnica de ablación láser, determinando los cambios generados en el crecimiento de las películas delgadas al variar la temperatura del sustrato.

Se crecieron películas delgadas usando un blanco de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG por sus siglas en inglés) sobre sustrato de silicio (Si), sin soporte de catalizadores metálicos, mediante el uso de un láser Nd:YAG. Cada muestra fue depositada variando la temperatura del sustrato y manteniendo constante la presión, el tiempo de ablación y la longitud de onda del láser, con el fin de estudiar los cambios ópticos, morfológico y estructurales generados en las diferentes películas.

El estudio de las muestras se realizó mediante el uso de las técnicas de difracción de rayos X (XDR), espectroscopía Raman, espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), microscopía confocal y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los resultados de las diferentes técnicas de caracterización empleadas ayudan a determinar la influencia de la temperatura del sustrato en la formación de películas de óxido de grafeno.

CONTENIDO

RESUMEN	II
CONTENIDO	IV
Lista de figuras	VI
Lista de tablas	VI
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Grafeno mediante PLD	2
1.2. Motivación	4
1.3. Justificación	4
1.4. Objetivos	5
1.4.1. Objetivo general	5
1.4.2. Objetivos específicos	5
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1. Carbono	6
2.2. Hibridaciones	6
2.2.1. Hibridación sp	6
2.2.2. Hibridación sp^2	7
2.2.3. Hibridación sp^3	7
2.3. Grafito	8
2.4. Grafeno	9
2.5. Óxido de grafeno	9
2.5.1. Síntesis del óxido de grafeno	10
2.5.2. Deposición por láser Pulsado (PLD)	10
2.6. Técnicas de caracterización	11
2.6.1. Difracción de Rayos X (XRD)	11
2.6.2. Espectroscopia Raman	12

2.6.3. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	14
2.6.4. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)	15
2.6.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	15
2.6.6. Microscopía confocal	16
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
3.1. Sistema Experimental	18
3.1.1. Laser Pulsado Nd:YAG	18
3.1.2. Cámara de depósito	18
3.1.3. Blanco y sustrato para la síntesis del GO	19
3.2. Metodología	19
3.2.1. Parámetros de crecimiento	19
3.2.2. Procedimiento para la síntesis de las muestras	19
3.2.3. Equipos utilizados en las caracterizaciones	20
3.2.4. XRD	20
3.2.5. Raman	20
3.2.6. FTIR	20
3.2.7. EDS	20
3.2.8. AFM	21
3.2.9. Microscopía confocal	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
4.1. Difracción de Rayos X (XRD)	22
4.2. Análisis Raman	24
4.3. Análisis FTIR	25
4.4. Análisis EDS	27
4.5. AFM	28
4.6. Microscopía confocal	30
5. CONCLUSIONES	32
6. TRABAJO FUTURO	33
BIBLIOGRAFIA	34

Lista de figuras

2.1. Hibridación sp del C [31]	7
2.2. Hibridación sp^2 del C [31]	7
2.3. Hibridación sp^3 del C [31]	8
2.4. Estructura atómica del grafito	8
2.5. a) Representación de la estructura de grafeno, b) Superposición de las capas de grafeno	9
2.6. Estructura del óxido de grafeno	10
2.7. Esquema referente a la técnica PLD [27]	11
2.8. Patrones XRD de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) [39]	12
2.9. Diagramas de energía para interacciones dispersivas entre la radiación y la materia [41]	13
2.10. Espectro Raman de grafeno y óxido de grafeno [42]	14
2.11. Magnitud de deflexión del cantilever como función de la distancia entre la punta y la muestra [50]	16
4.1. Patrones de XRD de las muestras crecidas por PLD, sometidas a una presión de oxígeno de 50 mT , usando la longitud de onda de 1064 nm y con 5 minutos de depósito, usando una temperatura del sustrato de (a) 500 $^{\circ}C$, (b) 400 $^{\circ}C$, (C) 200 $^{\circ}C$ y (d) ambiente.	23
4.2. Espectros Raman de las muestras	24
4.3. Espectros Raman de las muestras GO1 y GO2.	25
4.4. FTIR de las muestras GO1, GO2, GO3 y GOrt.	26
4.5. FTIR de las muestras GO1, GO2.	26
4.6. EDS de las muestras (a) GO1, (b) GO2, (c) GO3 (d) GOrt.	27
4.7. Imágenes de AFM, morfología de las muestras, a) GO1; b) GO2; c) GO3; d) GOrt.	29
4.8. Imágenes microscopía confocal de las muestras GO1 (A y B), GO2 (C y D), GO3 (E y F) y GOrt (G y H).	31

Lista de tablas

3.1. Parámetros experimentales de las películas	19
4.1. Porcentaje de masa y átomos	28
4.2. Espesor, grano y rugosidad de las muestras analizada	30

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El grafeno es un material de dos dimensiones (2D) considerado la unidad básica para la construcción de los demás alótropos de carbono como el grafito, nanotubos y fullerenos [1]. El grafeno exhibe unas excelentes cualidades eléctricas con lo cual puede ser el mejor metal para aplicación de transistores metálicos [2], celdas solares, súper capacitores, etc. [3]

La primera vez que se obtiene grafeno se realiza con la técnica de corte mecánico de las capas del grafito [4], después se implementan y realizan otros medios para la síntesis de este, como lo son el crecimiento epitaxial en SiC [5], exfoliación láser de grafito [6], deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés)[7] y con el método de deposición por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) con la utilización de catalizadores metálicos [8]-[15] y sin el uso de catalizadores metálicos [16]-[18].

El óxido de grafeno (GO por sus siglas en inglés) es un alótropo de carbono el cual exhibe diferentes grupos funcionales como grupos epóxido, hidroxilo, ácido carboxílico y cetona [19]. Tiene un rango amplio de aplicaciones y gracias al contenido de grupos de oxígeno posee capacidades de absorción de tintes y metales pesados en el agua [20]. La primera síntesis de GO se realizó en 1859 por Brodie mediante oxidación de grafito con ácido nítrico y clorato de potasio [21], seguidamente Staudenmaier añade calor y ácido sulfúrico al método de Brodie. Luego Hummers y Offerman desarrollan un método fácil usando ácido sulfúrico, permanganato de potasio y nitrato de sodio [22], el cual se conoce como método Hummers y este es uno de los más comunes en la síntesis del GO. Sin embargo, en estos procesos se generan gases tóxicos [23]. El método de deposición por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés), es una solución para evitar la generación de gases tóxicos en la síntesis de GO, no obstante, usar PLD conlleva la limitante de obtener películas homogéneas en espesor y composición [24].

En este trabajo, se presenta la síntesis de películas de GO mediante PLD en sustrato de silicio. También se muestra la influencia de la temperatura del sustrato en la morfología de las muestras crecidas.

1.1. Grafeno mediante PLD

Con la técnica de PLD se ha obtenido pocas y multicapas de grafeno, donde su síntesis se ha hecho principalmente usando diversos catalizadores metálicos. Entre estos tenemos:

Koh et al., 2010. Aquí se tiene la síntesis de grafeno sobre catalizador de níquel y un sustrato de silicio. Mediante un láser KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$). A presión de 5×10^{-6} Torr y energía de 50 mJ , duración del pulso de 25 ns , frecuencia de 10 Hz , temperatura del sustrato de $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Sobre un blanco de carbono de $99,9 \%$ de pureza y mediante un enfriamiento controlado de $1, 50$ y $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ se logra la obtención de pocas capaz de grafeno [8].

Koh et al., 2012. Mediante un láser KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) con energía de 50 mJ , duración del pulso de 25 ns y frecuencia de 10 Hz . Usando un sustrato de silicio el cual se mantuvo a temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ durante $1,5$ minutos de ablación. El enfriamiento después de la síntesis se hace primeramente a $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego se enfria a $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura ambiente. La deposición se realiza de un blanco de carbono con $99,9 \%$ de pureza y sobre catalizadores de níquel, cobre, cobalto y hierro. Con las condiciones anteriores se encuentra el crecimiento de pocas capaz de grafeno únicamente en níquel. Pero aumentando la velocidad de enfriamiento se encuentra que también ocurre la deposición de pocas capas de grafeno (FLG) en cobalto [9].

Tite et al., 2016. Usando un catalizador de Ni sobre sustrato de Si, un blanco de grafito de $99,9 \%$ de pureza, mediante un láser KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) y energía de 400 mJ . La cámara de depósito con un alto vacío. Temperatura del sustrato de $780 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 45 min . Se hace el depósito de carbono amorfo el cual se deja enfriar de manera natural. Luego se obtienen FLG mediante un proceso térmico de la película de carbono amorfo [11].

Abd Elhamid A. M. et al., 2017c. Se usa un blanco HOPG como fuente de carbono. Sustrato de Cu sobre el cual se realiza el depósito de un catalizador de Ni a una presión de 6×10^{-7} Torr. Mediante un láser Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), con energía de 100 mJ , duración del pulso de 6 ns y frecuencia de 5 Hz durante 2 minutos. A temperatura ambiente y sin romper el vacío se logra la síntesis de grafeno sobre una matriz de bi metal Ni-Cu [13].

Abd Elhamid A. E. M. et al., 2017. Se usa un blanco de polvo de grafito de 98 % de pureza, sobre una hoja de Cu usada como sustrato a presión de 6×10^{-7} Torr. Mediante un láser Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), con energía de 50 mJ y frecuencia 5 Hz . A temperatura del sustrato de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ se logra la síntesis de grafeno [10].

Zhang and Feng 2010. Se usa un blanco de carbono pirolítico de 99,9 % de pureza, el cual se sintetiza sobre un catalizador de Ni a presión de 1×10^{-6} Torr. Mediante un láser ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$), con energía de 300 mJ , frecuencia de 10 Hz y duración del pulso de 20 ns . La síntesis se hace a altas temperaturas (1100 , 1299 y $1300 \text{ }^\circ\text{C}$) y luego se enfría $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar $800 \text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente se realiza un enfriamiento de $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura ambiente. Con el procedimiento seguido se obtiene pocas capas de grafeno [12].

Wang et al., 2011. Usando un catalizador de Ni sobre sustrato de SiO_2 , a presión de 2×10^{-6} Torr. Mediante un láser KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$). Para sintetizar el catalizador de Ni se usa una energía de láser de 220 mJ a temperatura ambiente. Se incrementa la temperatura hasta $650 \text{ }^\circ\text{C}$ y se sintetiza el blanco de carbono con una energía de láser de 180 mJ . Tras dejar enfriar a temperatura ambiente, se logra la obtención de FLG [14].

Kumar et al., 2017. Usando un blanco HOPG y sustrato de Si, al cual se le deposita un catalizador de Ni. A presión de 1×10^{-5} Torr. Mediante un láser Q-switched Nd:YAG ($\lambda = 355 \text{ nm}$), con frecuencia de 10 Hz , ancho de pulso de 8 ns y energía de 133 mJ . La temperatura del sustrato es mantenida a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ en la deposición. Con dichos parámetros se logra la obtención de multi capas de grafeno [15].

También se ha logrado la síntesis de grafeno sin el uso de catalizadores metálicos. Entre los estudios se encuentran:

Kumar and Khare 2014. Se hace uso de un blanco de grafito, el cual se sintetiza sobre un sustrato de sílice fundido a presión de oxígeno de 75 mTorr . Mediante el segundo armónico de un láser Nd:YAG, con fluencia de $5 \text{ J}/\text{cm}^{-2}$. La deposición de la película se realizó por 15 minutos desde temperatura ambiente hasta $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y con esto se obtiene multi capas de grafeno (4-5 capas) [16].

Xu et al., 2014. Utilizando un blanco de HOPG sobre sustratos de cuarzo, safiro y silicio dopado, a presión de gas de argón de 75 mTorr . Mediante un láser KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) con frecuencia de 5 Hz y fluencia de $4 \text{ J}/\text{cm}^{-2}$, el tiempo de ablación fue de 90 s . La temperatura del sustrato se mantuvo en $750 \text{ }^\circ\text{C}$ durante la ablación y con esto se logró la síntesis de FLG [17].

Ren et al., 2017. Se hace uso de un blanco de grafito abultado de alta pureza (99,9 %). Mediante un láser KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$), con frecuencia de 10 Hz y energía

de 100 *mJ*. Para la síntesis del grafeno se usa una presión inferior de 7×10^{-6} Torr y temperatura de 780 °C [18].

1.2. Motivación

Pese al tiempo que se lleva estudiando la síntesis del GO desde que se logra obtener grafito oxidado en 1859, hasta hoy en día los métodos de síntesis empleados son complejos, tediosos y en ocasiones generan diversos factores externos, como gases tóxicos. En relación al método de obtención mediante PLD se encuentra que este se hace mediante el uso de catalizadores metálicos, lo cual complica su síntesis. En solución a esto, se encuentra que en la Universidad Tecnológica de Pereira se ha trabajado sobre la obtención de GO mediante PLD sin el uso de catalizadores metálicos, encontrando como sustrato el silicio [24]. Luego se sigue con el estudio de los diversos parámetros que afectan la deposición, tratando de encontrar las condiciones óptimas de crecimiento [25], en torno a esto se ha variado la longitud de onda usada, encontrando que la ideal es de 1064 nm [26]. Para la presión del gas se ha encontrado que a partir de los 50 mTorr se obtiene GO [27]. Así se tiene una serie de condiciones fijas para su crecimiento. En base a lo anterior, se desea seguir por el camino trazado, analizando como afecta la variación de la temperatura del sustrato en el crecimiento de películas de óxido de grafeno, con un rango desde temperatura ambiente hasta 500 °C.

1.3. Justificación

Debido a la poca homogeneidad que se encontrará en las películas depositadas, la técnica de ablación laser es poco usada en la síntesis de óxido de grafeno, motivo por el cual no se posee una basta información acerca de la variación de los parámetros para el crecimiento de películas delgadas del material en cuestión, dejando así un basto camino en relación a su estudio. Además, se tiene que el Grupo Plasma, Laser y Aplicaciones (GPLA) de la Universidad Tecnológica de Pereira es uno de los pocos grupos regionales y nacionales que posee un camino recorrido en el trabajo de síntesis de GO y otras nanoestructuras mediante PLD. Por lo tanto, se propone ahondar más en el tema para así contribuir en el aumento de la bibliografía y seguir por el camino de obtener los mejores resultados en la síntesis de GO con las condiciones presente en el grupo.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Analizar el efecto de la temperatura del sustrato en el crecimiento de películas delgadas de óxido de grafeno sintetizadas mediante la técnica de PLD sin el uso de catalizador metálico.

1.4.2. Objetivos específicos

- Establecer la calidad del material sintetizado a través de la caracterización de sus propiedades.
- Encontrar la relación directa entre temperatura del sustrato y el crecimiento de películas delgadas de GO

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Carbono

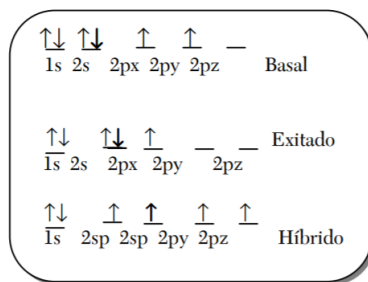
El carbono es el elemento más abundante en el universo, y gracias a sus singulares propiedades en la disposición de sus electrones, juega un papel importante en la química de los procesos biológicos, encontrándose en todas las formas de vida conocidas [28]. Su estructura, depende de las condiciones en la que se haya formado. En la naturaleza es posible encontrar el carbono en tres formas: diamante, grafito y carbono amorfo. Estas formas diferentes son llamadas alótropos del carbono y sus propiedades físicas varían con las condiciones de formación [29].

2.2. Hibridaciones

La teoría cuántica nos explica la tetravalencia del átomo de carbono ya que mediante la configuración electrónica en su estado basal no es posible. La hibridación es la combinación de orbitales puros de diferente energía de un mismo nivel atómico para generar orbitales híbridos o combinados de la misma energía. Cuando se combina el orbital s con los orbitales p puede dar lugar a tres tipos de hibridación la sp^3 , sp^2 y sp [30]. El carbono es un elemento representativo y es el único que sufre los tres tipos de hibridación, originando así los enlaces simples, dobles y triples.

2.2.1. Hibridación sp

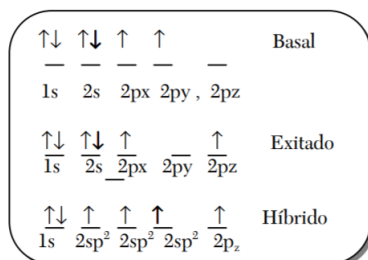
Se forma por la combinación de un orbital s con un orbital p , dando lugar a dos orbitales híbridos sp y dos orbitales puros. Se presenta en carbonos unidos por enlaces triples ($C \equiv C$). **Figura 2.1**

Figura 2.1: Hibridación sp del C [31]

Primero un electrón de px se traslada a pz y posteriormente un electrón de s , pasa a px . Forman un ángulo de 180° y proporcionan una geometría lineal. Los otros orbitales p no experimentan ninguna clase de perturbación en la configuración.

2.2.2. Hibridación sp^2

Se da cuando un orbital s se combina con dos orbitales p dando como resultado tres orbitales híbridos sp^2 y un orbital puro. Se presenta en carbonos con enlace doble ($C = C$). **Figura 2.2**

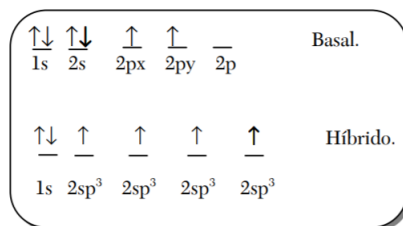
Figura 2.2: Hibridación sp^2 del C [31]

Primero un electrón de py se traslada a pz y posteriormente un electrón de s , pasa a py . Los tres orbitales sp^2 forman entre si ángulos de 120° .

2.2.3. Hibridación sp^3

Se forma por la combinación de un orbital s con tres orbitales p dando lugar a cuatro orbitales híbridos sp^3 . Se presenta entre carbonos unidos por enlace simple ($C - C$). **Figura 2.3**

Un electrón de s pasa a pz . Se ordenan de forma paralela para tener menor energía.

Figura 2.3: Hibridación sp^3 del C [31]

El núcleo ocupa el centro de un tetraedro regular y los enlaces forman ángulos de 109° .

2.3. Grafito

El grafito es una de las formas que se puede presentar el carbono en la naturaleza. Un mineral oscuro, brillante, inodoro y no tóxico. Es el alótropo del carbono más estable a temperatura ambiente. En el grafito los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 . Los átomos unidos por enlaces covalentes forman anillos aromáticos (figura 2.5). Estos enlaces covalentes dentro de una capa son extremadamente fuertes. Sin embargo, la unión entre capas se da por fuerzas de Van der Waals e interacciones de los enlaces π [32]. El grafito posee alta conductividad eléctrica a lo largo de las capas y aumenta de manera proporcional a la temperatura. Mientras que, perpendicular a las capas presenta baja conductividad eléctrica, que aumenta con la temperatura. Siendo esta una de las razones por la cual el grafito es considerado un material anisótropo. Una propiedad destacable es que se deslaminar fácilmente en dirección perpendicular a los planos. Esta facilidad de deslizarse entre capas es lo que abre las posibilidades a utilizarse como materia prima en la obtención de grafeno, además de su empleo como lubricante [33].

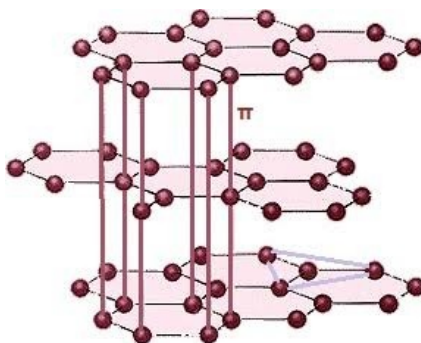


Figura 2.4: Estructura atómica del grafito

En la figura 2.4, se presenta la estructura atómica del grafito, donde los átomos de carbono se enlazan entre sí, por tres enlaces moleculares tipo sigma (σ), y las líneas punteadas representan los enlaces moleculares tipo pi (π).

2.4. Grafeno

Se presenta como una capa de grafito de un átomo de espesor, o un número muy reducido de estas. La figura 2.5 representa la estructura hexagonal, con hibridación sp^2 . Abundantes publicaciones han mostrado las diversas propiedades de este material. Tales como su conductividad térmica, capacidad de transporte electrónico, alta resistencia, propiedades antimicrobianas, entre otros [34]. Debido a esto y a sus posibles aplicaciones, ha sido objeto de numerosos estudios. A pesar de haber sido descubierto hace bastante tiempo, no se le prestó atención debido a la creencia que era inestable termodinámicamente. En 2004 Andre Gueim y K Noviolosov consiguieron aislar capas de grafeno a temperatura ambiente, lo que causó una revolución en torno al material. Esto les hizo merecedores del premio nobel de física en 2010 [35].

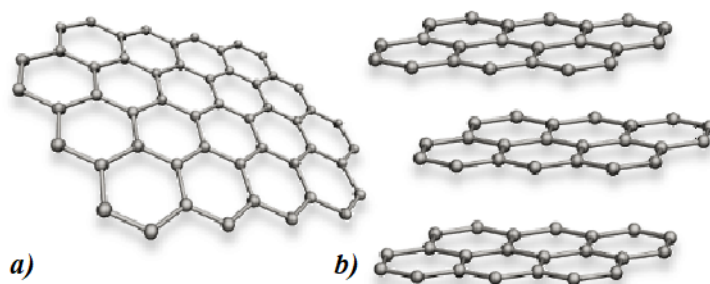


Figura 2.5: a) Representación de la estructura de grafeno, b) Superposición de las capas de grafeno

2.5. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) se puede describir como una lámina bidimensional con enlaces hexagonales, con grupos funcionales de hidróxido y oxígeno (figura 2.6). Su estructura presenta carbonos con hibridación sp^2 y otra parte oxidada con presencia de carbonos con hibridación sp^3 [36].

Con procesos químicos nos permite obtener grafeno u oxido de grafeno reducido (rGO), gracias a que es posible remover los grupos funcionales oxigenados por diferentes procesos. También existe la posibilidad de formar materiales compuestos para implementarlos en diferentes campos como: biomedicina, generación de energía,

catálisis, entre otros. Por otro lado, el GO presenta también propiedades interesantes y aplicaciones, diferentes a las del grafeno [37].

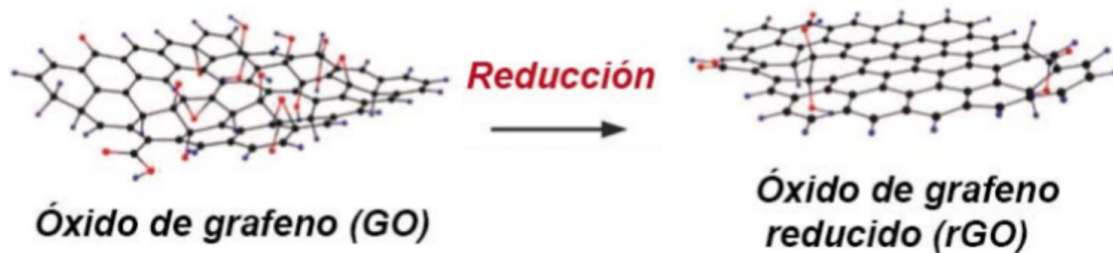


Figura 2.6: Estructura del óxido de grafeno

2.5.1. Síntesis del óxido de grafeno

Cuando se pretende sintetizar películas delgadas, es importante conocer el rango de espesores que se obtiene con cada tipo de técnica. Entre los factores que pueden modificar la síntesis de películas delgadas de óxido de grafeno (GO), se encuentran el material que se utiliza como blanco, la presencia de dopantes e impurezas en el blanco, la temperatura del sustrato y la orientación del sustrato con respecto a la del blanco [24].

En la actualidad, el empleo del GO y sus semejantes se ve estancado debido a las dificultades que hay en obtener dichos materiales [38]. A pesar de que hay diversas formas de síntesis, la producción de grafeno en masa implica disminución en la calidad del material obtenido. Pasemos entonces a hablar de una técnica que se utiliza para el crecimiento de láminas de GO, y comprendamos mejor toda esta terminología con la que estamos tratando. El proceso de síntesis de estas películas se realizó usando la técnica de PLD [25].

2.5.2. Deposición por láser Pulsado (PLD)

La técnica PLD es usada para fabricar películas delgadas. También llamada ablación láser, es un proceso en el que se irradia un sólido con un láser de alta potencia, el cual evapora de la superficie partes del material y se deposita sobre un sustrato elegido. Para evaporar el material que se desea depositar, el haz láser se enfoca sobre el blanco con componentes ópticos como espejos y lentes. En este trabajo se buscó irradiar un blanco de grafito, para obtener películas delgadas de este. Se variaron los parámetros de crecimiento y se caracterizaron las películas obtenidas. Esto para determinar las condiciones más apropiadas para la producción de grafeno u óxido de grafeno [27]. La figura 2.7 ilustra el principio de la técnica.

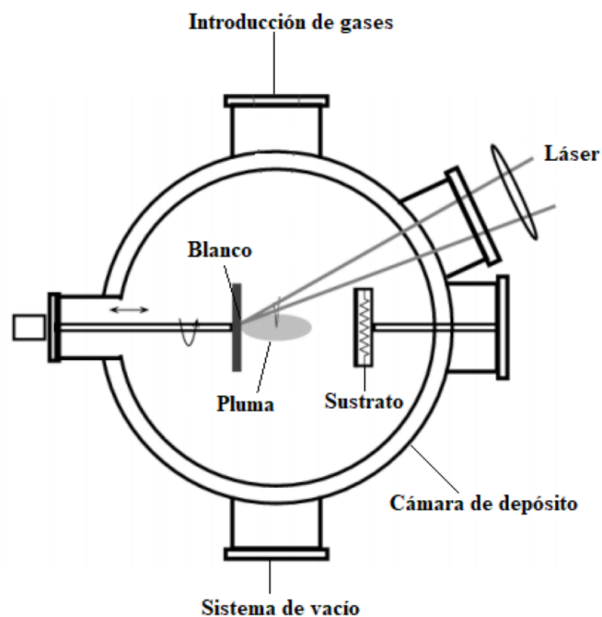


Figura 2.7: Esquema referente a la técnica PLD [27]

2.6. Técnicas de caracterización

Las necesidades y los enfoques para lograr su correcta caracterización también se han expandido significativamente drásticamente los últimos años. La caracterización de un recubrimiento o película requiere necesariamente de métodos que determinen las propiedades de las películas delgadas sin que intervengan las propiedades del sustrato; debido a esto, en la mayoría de los casos, la caracterización adecuada requiere el uso de una combinación de herramientas.

Este tipo de técnicas, por lo general basan su capacidad de detección en métodos en los que se inciden fotones, iones o electrones sobre la muestra que se desea estudiar. Las técnicas que se utilizan en este estudio son la difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), Microscopia de fuerza atómica (AFM) y Microscopia confocal. Se emplean diferentes técnicas las cuales brindan información sobre las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales de las muestras.

2.6.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en ingles) es un fenómeno en el que los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos. Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitudes de onda entre 10 y 10^{-2} nm

o energías entre 0,1 y 100 *keV*. Tras la interacción el haz de rayos X contiene información sobre los átomos encontrados en el camino. Los haces de rayos X son dispersados elásticamente y amplificados por interferencia constructiva, produciendo lo que se conoce como patrón de difracción.

El fenómeno de la difracción se puede describir con la Ley de Bragg que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal. La difracción es un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, como se observa en la figura 2.8). La mayor limitación de esta técnica es la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos. Los rayos X pueden llegar a romper los enlaces químicos, lo que resulta en un modelo distorsionado de la muestra estudiada.

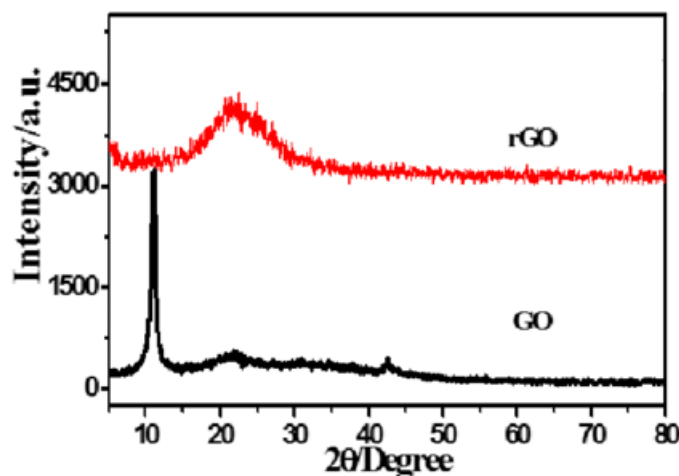


Figura 2.8: Patrones XRD de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) [39]

2.6.2. Espectroscopia Raman

Es una técnica espectroscópica usada en química y física, para estudiar los modos de vibración. Mediante la vibración de los átomos se puede obtener información

química y estructural. La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva y no necesita preparación alguna del material.

El físico indio Chandrasekhara Venkata Raman describió el fenómeno inelástico de dispersión de la luz. Mientras estudiaba la dispersión de la luz, uno de sus alumnos observó un cambio de color en la luz, sin embargo, no fue posible eliminar este efecto y sospecharon que el fenómeno era característico de la sustancia. El fenómeno conocido como efecto Raman permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares [40].

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material sobre el que incide un haz de luz monocromático. Una pequeña parte de la luz presenta un cambio de frecuencia característico del material estudiado, debido a la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la frecuencia incidente se conoce como dispersión Rayleigh. La luz dispersada que presenta un cambio de frecuencia respecto al incidente es llamada dispersión Raman. Si el fotón disperso tiene una energía más baja que la incidencia, se produce la dispersión de Stokes, por el contrario, si la energía es mayor, se produce la dispersión de Anti-Stokes (figura 2.9) [41].

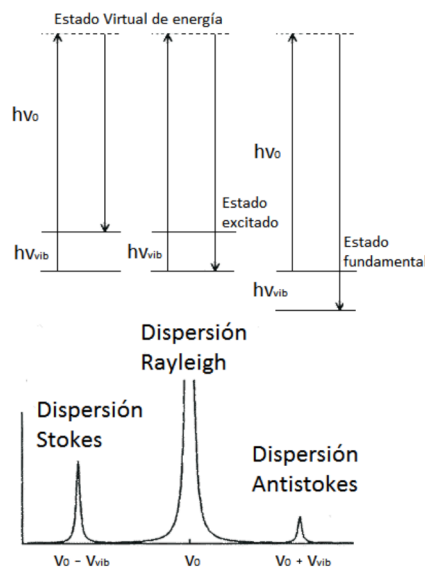


Figura 2.9: Diagramas de energía para interacciones dispersivas entre la radiación y la materia [41]

La dispersión Raman es la que brinda información sobre la naturaleza química y el estado físico de la muestra. El efecto Raman es muy débil, la principal dificultad de la espectroscopia Raman está en separar la luz dispersada inelásticamente, de la intensa luz láser dispersada de Rayleigh; por lo que la luz se analiza con un

espectrómetro de alta sensibilidad.

En el espectro Raman de las formas alotrópicas de carbono aparecen 3 picos característicos. Estos son: el pico G, el pico D y el pico 2D (figura 2.10). Tanto su intensidad como su ancho brindan información importante sobre la calidad y características de la muestra.

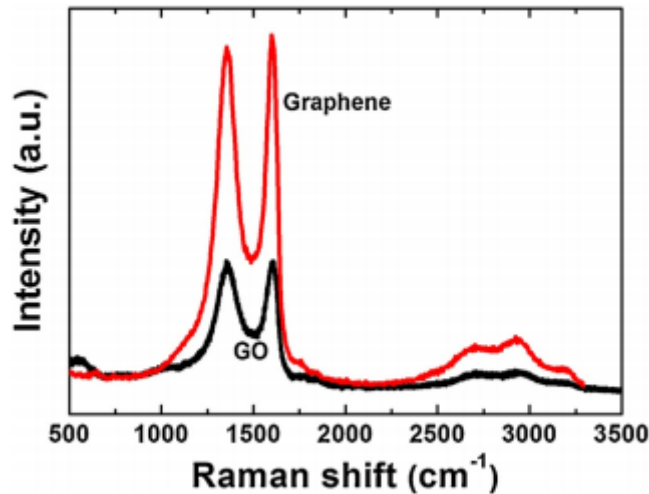


Figura 2.10: Espectro Raman de grafeno y óxido de grafeno [42]

El pico D se debe a los modos de respiración de los anillos (radial breathing modes). Su ancho e intensidad está relacionado con la presencia de defectos, desorden e impurezas [43]. La ausencia de este pico indica grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) del cual se podría obtener grafeno prístino. El pico G está relacionado con la hibridación sp^2 , dicho pico es asociado a la calidad gráfrica de la muestra. Un parámetro utilizado comúnmente en el estudio de grafeno es la intensidad relativa de la banda D respecto a la G (I_D/I_G). Esta relación crece con el desorden en la estructura de la red, brindando así información acerca de la calidad gráfrica de la película [44]. En 2700 nm aparece un sobretono de la banda D llamada 2D, cuyo ancho es un indicativo de la cantidad de capas de grafeno formadas [45].

2.6.3. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro infrarrojo se obtiene comúnmente al hacer pasar luz infrarroja a través de una muestra y determinar que fracción de la radiación incidente a una energía determinada se absorbe [46]. La energía a la cual aparece un

determinado pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de una determinada región de una molécula de la muestra. El único requisito que debe cumplir una molécula para que muestre absorción infrarroja es que su momento dipolar eléctrico debe cambiar durante la vibración. El momento dipolar de dicha molécula cambia cuando un enlace se contrae o se expande. Cuanto mayor sea el cambio, mas intensa será la banda de absorción [47].

Esta es una técnica eficaz para la identificación de especies moleculares, así como grupos funcionales presentes en las muestras de óxido de grafeno modificado [48]. Esta espectroscopía permite la caracterización estructural complementaria a la espectroscopía Raman, al estudiar las frecuencias de vibración características de grupos funcionales sobre la muestra. En este trabajo los espectros FT-IR de las muestras se han medido en el rango del Infrarrojo medio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) que es el rango que tiene mayor aplicación analítica.

2.6.4. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), consiste en excitar la muestra al dispararle un haz de electrones enfocado. La excitación provoca la emisión de rayos X desde la muestra. Los rayos generados son captados individualmente por un detector y este convierte la señal recibida en voltajes proporcionales.

Dado que los rayos X detectados poseen una energía específica correspondiente a cada elemento y de acuerdo a la intensidad integrada del pico, se puede detectar el contenido del elemento en el compuesto analizado. La probabilidad de emisión de rayos X característicos aumenta con el número atómico, siendo una técnica más útil para elementos pesados, especialmente si el contenido del elemento es pequeño [49].

2.6.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals.

La figura 2.11 muestra la magnitud de deflexión del cantilever como una función de la distancia entre la punta y la muestra. También, se muestran dos intervalos de operación: de contacto y no contacto. Para el primer intervalo de operación, el cantilever se mantiene a pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva. Para el segundo, el cantilever se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva [50].

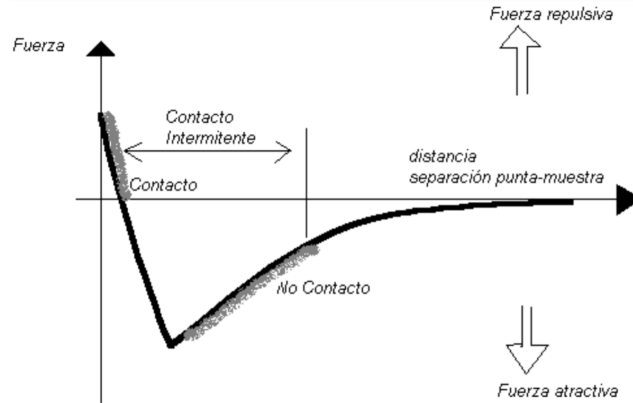


Figura 2.11: Magnitud de deflexión del cantilever como función de la distancia entre la punta y la muestra [50]

2.6.6. Microscopía confocal

En la microscopía confocal a través del objetivo del microscopio se enfoca el rayo de excitación o rayo de luz entrante en un pequeño punto dentro de la muestra. Dicho punto puede poseer un diámetro muy pequeño, incluso como la longitud de onda de la luz misma. Esta microscopia puede usar luz reflejada o fluorescente para adquisición de imágenes de la muestra, esta luz es recogida por el objetivo del microscopio y se proyecta en lugar de verse directamente (similar a lo que ocurre con un proyector convencional de diapositivas). La microscopia confocal resuelve el problema de dispersión de luz, que ocurre en la microscopia tradicional, y lo logra mediante una pequeña abertura en una pantalla que solo permite el paso de la luz emitida desde el punto focal deseado, bloqueando con la pantalla la demás luz que se encuentre fuera del plano focal. Luego se usa un detector de luz sensible al otro lado del orificio, el cual detecta la luz confocal, este detector puede ser un tubo fotomultiplicador. Mediante esta técnica se logran obtener imágenes de la muestra, punto a punto, es decir, solo un punto a la vez.

Al momento de la creación de imagen, el punto focal se escanea de manera rápida y en serie en el plano X-Y, motivo por el cual los microscopios confocales generan imágenes horizontales de sección virtual. Al avanzar la exploración, la señal del detector es enviada a una computadora que construye en serie la imagen un pixel a la vez, mediante todas las imágenes puntuales recopiladas. Dado que la muestra no está realmente seleccionada es posible la obtención, de una cantidad considerable, de planos de imágenes confocales virtuales las cuales pueden ser usadas para crear imágenes tomográficas e imágenes virtuales 3-dimensionales (3-D). Después mediante un monitor se pueden visualizar las imágenes fabricadas de manera nítida y de un alto contraste, las cuales no son posibles de lograr mediante un microscopio óptico convencional [51].

Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se muestra el sistema experimental usado, los parámetros seguidos para la obtención de las películas y los pasos metodológicos.

3.1. Sistema Experimental

Se usa la técnica de PLD con la configuración usada en el GPLA para el crecimiento de las películas delgadas, su esquema se puede observar en la figura 2.7

3.1.1. Laser Pulsado Nd:YAG

Se usó un láser pulsado Nd:YAG modelo INDI-30 Spectra Physics con longitud de onda de $\lambda = 1064 \text{ nm}$, duración del pulso de 9 ns , una tasa de repetición de 10 Hz y una energía de 170 mJ . Para medir la energía del láser durante la deposición se usó un medidor de potencia (FieldMaxII-Top) conectado a un sensor YAG energy Max marca Coherent el cual permite medir la potencia de un pulso, en el rango de 3 nW a 300 kW .

3.1.2. Cámara de depósito

El sistema de vacío está conformado por una cámara esférica marca Kurt J. Lesker de 12 pulgadas de diámetro, en acero inoxidable, cuenta con 12 puertos, de los cuales se hace uso de 3: en uno de estos se introduce el gas ambiente, otro es usado para generar vacío y otro para incidir el láser sobre el blanco. Para evacuar la presión al interior de la cámara se utiliza una bomba mecánica seca de modelo ACP 28 la cual genera un vacío del orden de hasta 10^{-3} Torr . También se cuenta con una bomba

turbo molecular ATP 150 y esta genera vacío del orden de 10^{-7} Torr. Se cuenta con dos sensores al interior de la cámara de vacío, para medir la presión en el rango de (760×10^{-2} Torr) y para alto vacío ($10^{-3} - 10^{-7}$ Torr).

3.1.3. Blanco y sustrato para la síntesis del GO

Como blanco para realizar la deposición, se utilizó un blanco de grafito pirolítico con pureza de 99,999 % el diámetro de 1,00" y 0,125" de espesor. El sustrato usado en el depósito es de silicio (Si). Con orientación cristalográfica (1 0 0) con un área aproximada de 1 cm^2 .

3.2. Metodología

3.2.1. Parámetros de crecimiento

Todas las muestras fueron crecidas a una presión de oxígeno de 50 mTorr, usando la longitud de onda de 1064 nm y con 5 minutos de depósito. Se varió la temperatura del sustrato entre temperatura ambiente y 500 °C (ver tabla 3.1)

Muestras	Temperatura del Sustrato (°C)	Longitud de onda (nm)	Tiempo (min)	Disparos	Presión (mTorr)	Gas
GO1	500	1064	5	3000	50	Oxígeno
GO2	400	1064	5	3000	50	Oxígeno
GO3	200	1064	5	3000	50	Oxígeno
GOrt	25	1064	5	3000	50	Oxígeno

Tabla 3.1: Parámetros experimentales de las películas

3.2.2. Procedimiento para la síntesis de las muestras

Se prepara el sustrato donde serán depositadas las películas, aproximadamente de 1 cm^2 . Posteriormente se les realiza un baño ultrasónico durante 10 minutos. Además, todas las piezas utilizadas son limpiadas con acetona. Realizado esto, se procede a introducir el sustrato en la cámara de vacío. Se enciende la bomba mecánica y se espera hasta que reduzca la presión hasta cerca de 2×10^{-2} mTorr. Una vez alcanzada esta presión se hace uso de la bomba turbo con la cual se evacua la cámara hasta el orden de 10^{-5} mTorr. Se programa el horno de temperatura según el parámetro de crecimiento deseado. Con un arreglo de lentes, se garantiza que el láser incida a 45° sobre el blanco y se inicia el proceso de depósito configurando el

número de disparos requerido. Una vez depositadas las muestras se espera hasta que la cámara baje su temperatura para retirar las películas.

3.2.3. Equipos utilizados en las caracterizaciones

Para caracterizar las películas delgadas se utilizaron las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia Raman, Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), Microscopia de fuerza atómica (AFM) y Microscopía confocal.

3.2.4. XRD

Los difractogramas se obtuvieron con el instrumento de difracción de rayos X (XRD) MiniFlex II, Rigaku. Fuente de rayos X: ánodo de cobre ($\lambda_{CuK\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$), $I = 15 \text{ mA}$ (fijo), $U = 30 \text{ kV}$ (fijo). Radio del goniómetro: 150 mm . Rango de medición (2θ) = $2^\circ - 145^\circ$. Velocidad de medición de $0,01 \text{ a } 100^\circ / \text{min}$. Filtro $K\beta$: Ni. Ranuras de Sóller: 5° . Detector: D-Tex Ultra. Cambiador de muestras automático para seis muestras. Diámetro de los porta muestras 24 mm (redondo).

3.2.5. Raman

Los espectros de Raman fueron obtenidos en un Microscopio Witec ALPHA 300R, límite de difracción, típico $352 \text{ nm} - 532 \text{ nm}$ con longitud de onda de excitación con tamaño de punto láser de $1 \text{ a } 300 \text{ nm}$, dos espectrómetros con detectores CCD optimizados, cada uno para IR cercano y rango visible y longitud de onda de excitación de 785 nm ($Nd : Y_3Al_5O_{12}$) .

3.2.6. FTIR

Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrómetro THERMO SCIENTIFIC, USA. Usado de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ mediante el software OMNIC Spectra. Los espectros fueron obtenidos en modo absorbancia.

3.2.7. EDS

Los análisis EDS se realizó con un Microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi TM3000 de mesa con detector EDS. Una resolución $> 30 \text{ nm}$, aumento de hasta $\times 30000$. Es posible realizar mediciones en vacío poco profundo.

3.2.8. AFM

Las imágenes AFM se obtuvieron con AFM-JPK Instruments NanoWizard, modo no contacto. Sistema independiente de escaneo de puntas, la única opción para experimentos de óptica y AFM simultáneos. Sistema de detección de deflexión de bajo ruido $< 15 \text{ pm}$ RMS. Circuito cerrado para posicionamiento de la punta reproducible y estabilidad de posición a largo plazo. Fuente de luz de detección de deflexión IR con baja coherencia. Enfoque inteligente y automatizado con parámetros definidos por el usuario para aterrizaje suave. Unidad de escáner: diseño de escáner de platina de flexión con escáner z desacoplado de baja masa, rango de escaneo de $100 \times 100 \times 15 \mu\text{m}^3$ para el cabezal.

3.2.9. Microscopía confocal

Las imágenes de microscopía confocal se realizaron con el equipo LSM 700. Con velocidades de cuadro de hasta cinco fps (512×512 píxeles), un campo de escaneo giratorio de 360° y regiones de interés (ROI) libremente definibles.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta la discusión de los resultados obtenidos al sintetizar y caracterizar películas delgadas de GO por ablación láser, variando la temperatura como fue especificado en el capítulo anterior.

4.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Para caracterizar la estructura de las películas preparadas por PLD, se utilizó la técnica de difracción de rayos X. La figura 4.1 muestra los patrones DRX de las películas delgadas depositadas de grafito a diferentes temperaturas del sustrato.

En la figura 4.1(a) se muestra el patrón de difracción de la muestra crecida a una temperatura del sustrato de 500 °C, se observan los picos de carbono ubicados en $2\theta = 21,55^\circ; 54,75^\circ$ y $61,95^\circ$. Las posiciones de los picos de carbono corresponden a los planos $C(002)$, $C(004)$ y $C(103)$, respectivamente. Los picos ubicados en $2\theta = 33,25^\circ; 48,05^\circ$ y $56,55^\circ$, corresponden al sustrato de silicio. Correspondiendo a los planos $Si(002)$, $Si(202)$ y $Si(131)$, respectivamente. La aparición de estos picos en el difractograma sugiere que las películas crecidas son muy delgadas. El plano $C(002)$ del carbono, está típicamente asociado a crecimiento de capas de óxido de grafeno (GO) con baja oxidación, lo que indica una formación de capas de GO con muy pocos grupos funcionales de oxígeno unidos covalentemente [41], [46], [52].

La distancia interplanar del plano $C(002)$ se calculó utilizando la ley de Bragg (Ec. (4.1)) que arroja 4,12 Å. Donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de difracción y $\lambda_{Cu-K\alpha}$ es la longitud de onda de la fuente de radiación cobre $K\alpha$ ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$).

$$d = \frac{\lambda_{Cu-K\alpha}}{2\sin\theta} \quad (4.1)$$

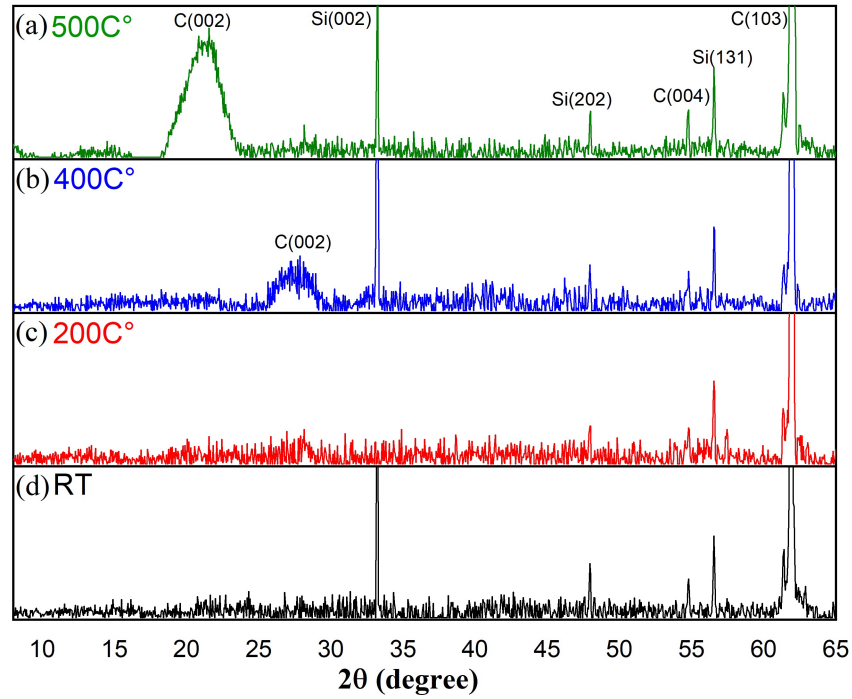


Figura 4.1: Patrones de XRD de las muestras crecidas por PLD, sometidas a una presión de oxígeno de 50 mT , usando la longitud de onda de 1064 nm y con 5 minutos de depósito, usando una temperatura del sustrato de (a) 500 $^{\circ}C$, (b) 400 $^{\circ}C$, (c) 200 $^{\circ}C$ y (d) ambiente.

Este resultado corrobora que las capas de GO tiene pocos grupos funcionales conteniendo oxígeno en la estructura cristalina regular del grafito. Las distancias interplanar para la estructura de grafeno es (3,4 Å), la cuál es cerca de 4,12 Å, por lo que probablemente la estructura de la muestra crecida corresponde a grafeno de una sola capa [53]-[55]. Como se observa en la figura 4.1(a), el plano $C(002)$ es una banda muy ancha. Este ensanchamiento del plano $C(002)$ se atribuye fundamentalmente a dos factores: tamaño de cristal y strain [44], [56].

La figura 4.1(b), muestra el difractograma correspondiente a la muestra crecida a 400 $^{\circ}C$, evidenciando una nanoestructura cristalográfica similar a la muestra crecida a 500 $^{\circ}C$ [45], [57]. El pico corresponde al plano $C(002)$ es menos ancho, menos intenso y presenta un desplazamiento a ángulo mayores ($2\theta = 27,70^{\circ}$), indicando un proceso de reducción. La distancia interplanar es de 3,22 Å [58]-[60], indicando pocos grupos funcionales de oxígeno.

Para las películas crecidas a bajas temperaturas, figuras 4.1(c) y 4.1(d), no se observa el pico de carbono característico de las estructuras de GO. Probablemente

esto es debido a que estas temperaturas del sustrato, el tiempo de nucleación no permite la formación de tales estructuras [61]-[63]. Sin embargo, en estas muestras se observan los planos $C(004)$ y $C(103)$ ubicados en $2\theta = 54,75^\circ$ y $2\theta = 61,95^\circ$, respectivamente, indicando que se preserva la fase hexagonal wurzita de compuestos grafiticos del carbono [64]-[66].

4.2. Análisis Raman

Figura 4.2 muestra los espectros Raman de las diferentes películas crecidas. En todos los espectros se observan los picos característicos del carbono asociados a las bandas D, G y 2D ubicados en 1320 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} y $\sim 2720\text{ cm}^{-1}$, respectivamente [40]. El ancho a media altura de los picos D y G está asociado con un incremento en el número de impurezas en la estructura. La banda 2D presenta una forma asimétrica para muestras grafiticas y es simétrica para el grafeno [67]. El espectro observado en las muestras GO3 y GOrt evidencia que la forma de la banda D y G no son claramente identificadas para estructura de GO. Al identificar la formación y asimetría de la banda 2D en GOrt se puede notar que en dicha muestra la deposición ha sido de compuestos grafiticos del carbono, lo cual es corroborado mediante XRD.

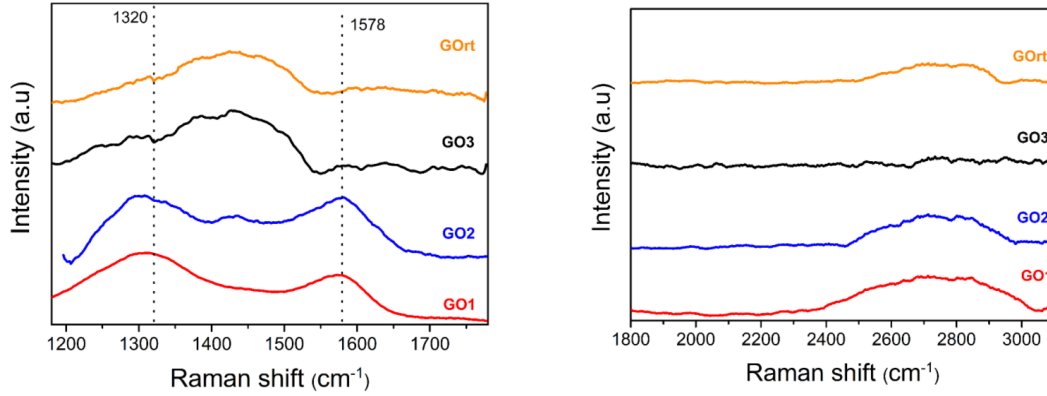


Figura 4.2: Espectros Raman de las muestras

En la figura 4.3a se identifican el pico D y G de las muestras GO1 y GO2 respectivamente; los cuales se presentan intensidades y anchos similares. La relación de las intensidades I_D/I_G se usa para la caracterización de la concentración de defectos, en donde un valor más bajo en dicha relación refleja una mejora en la calidad del cristal en la estructura gráfica [68]. Se tiene para GO1 y GO2 valores de I_D/I_G de 1.31 y 1.02, respectivamente. Esto demuestra una menor concentración de defectos para la muestra GO2, corroborando así, que en la muestra GO2 se obtiene GO con una oxidación menor que en GO1 encontrado en XRD.

La figura 4.3b muestra una banda de mayor frecuencia conocida como 2D la cual se encuentra relacionada al número de capas de grafeno, estrés de la muestra y dopaje [68], y cambia entre las diferentes estructuras del grafeno [69]. También debido a la presencia de grupos de oxígeno en el GO la intensidad del pico 2D es baja y un gran ancho a media altura [70]. En relación a la muestra GO1 y GO2, la forma de la banda 2D ayuda a identificar el crecimiento de varias capas de óxido de grafeno debido a su ancho. También se puede observar que la intensidad de la banda para la muestra GO2 aumenta ligeramente, mientras el ancho disminuye en relación a la muestra GO1, lo que representa menos cantidad de oxígeno en GO2 y, por ende, se logra identificar que la temperatura del sustrato mejora la oxidación de las películas depositadas.

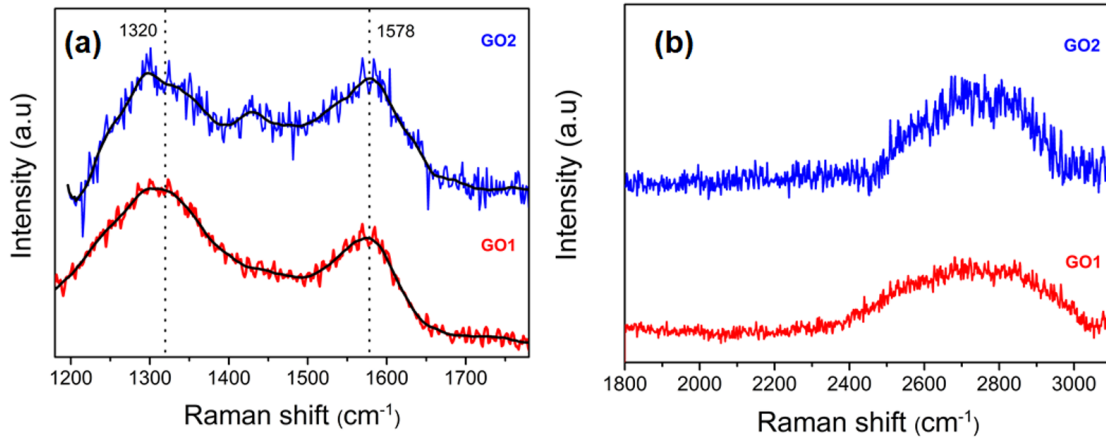


Figura 4.3: Espectros Raman de las muestras GO1 y GO2.

4.3. Análisis FTIR

Mediante FTIR se determinan los grupos funcionales de las muestras. Se tiene para el óxido de grafeno picos debido a los distintos enlaces presentes en las muestras, los cuales son O-H, C-OH, C-O, C=O, C=C y C-H [63], [71]-[73].

En la figura 4.4 se identifican los espectros de las respectivas muestras, en donde se evidencia que la muestra GOrt presenta una forma diferente a las demás, esto es debido a la falta de grupos funcionales, lo cual muestra que en dicha película no se logró el crecimiento de GO corroborando así los resultados obtenidos mediante las demás técnicas de caracterización. La muestra GO3 posee un espectro más similar al conocido para el GO, sin embargo, solo se identifica claramente en la muestra enlaces C-O en $\sim 1079 \text{ cm}^{-1}$ y C-H en $\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$ lo cual no permite clasificar su crecimiento como óxido de grafeno debido a la ausencia de los demás grupos funcionales.

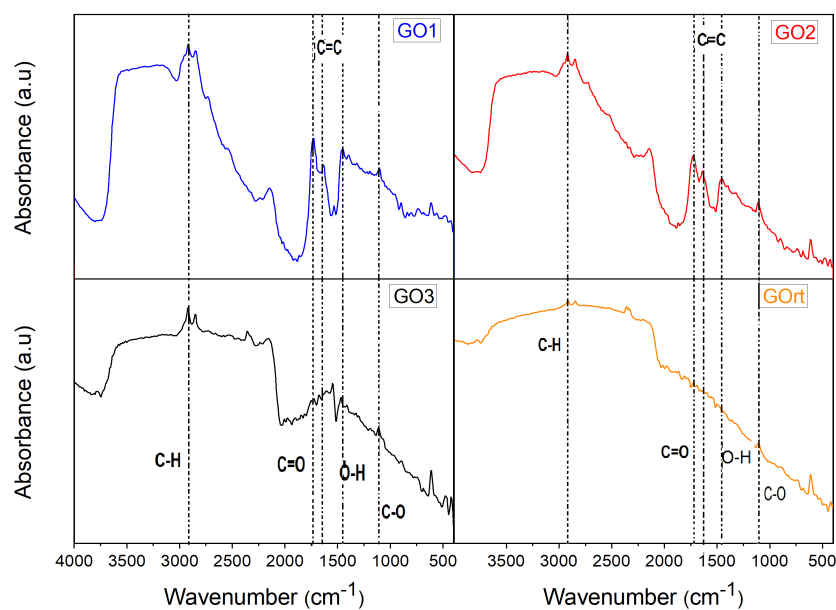


Figura 4.4: FTIR de las muestras GO1, GO2, GO3 y GOrt.

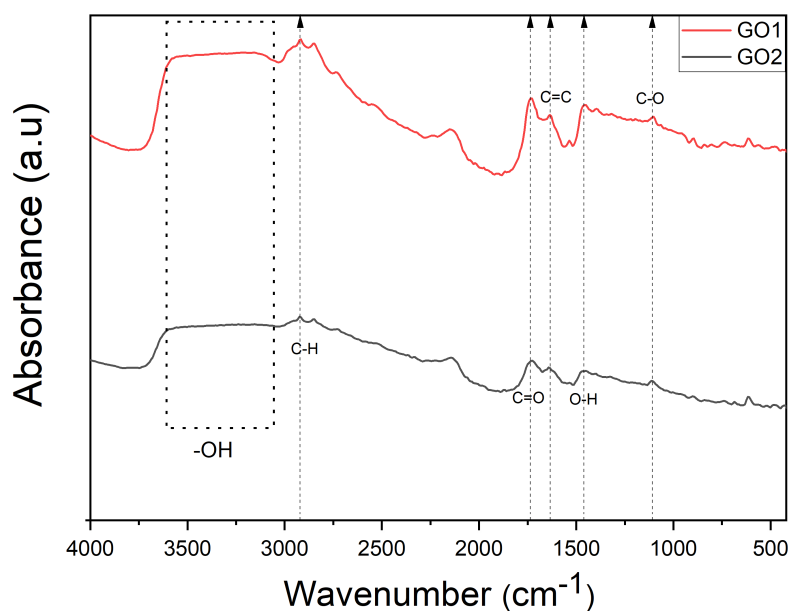


Figura 4.5: FTIR de las muestras GO1, GO2.

Los espectros de las muestras GO1 y GO2 se pueden observar en la figura 4.5, aquí se logra identificar claramente la presencia de grupos hidroxilo (OH), epóxido (C-O), carbonilo (C=O) y ácido carboxílico (C-OH). También se puede identificar que la

absorbancia de los picos correspondientes a $\sim 1736 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), $\sim 1459 \text{ cm}^{-1}$ (O-H) y el ubicado desde $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ hasta $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ (OH) varía en ambas muestras, lo cual confirma que GO2 posee una menor oxidación en relación a la muestra GO1, dado que la intensidad de sus picos es relativamente inferior.

4.4. Análisis EDS

La composición elemental de las muestras se obtiene mediante espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS). En la figura 4.6 se observa los diferentes picos, donde el pico correspondiente a Si es el más prominente debido a que este es el sustrato. Los diferentes porcentajes pueden ser observados en la tabla 4.1, en la cual se identifica una reducción en los porcentajes atómicos de C y O a medida que la temperatura del sustrato se ha disminuido en las distintas muestras, encontrando una relación directa entre la temperatura del sustrato y la deposición. Esto muestra que la temperatura del sustrato tiene una fuerte influencia sobre la composición de la película. Se tiene para GO1, GO2, GO3 y GOrt un valor de C/O de $\sim 11,28$,

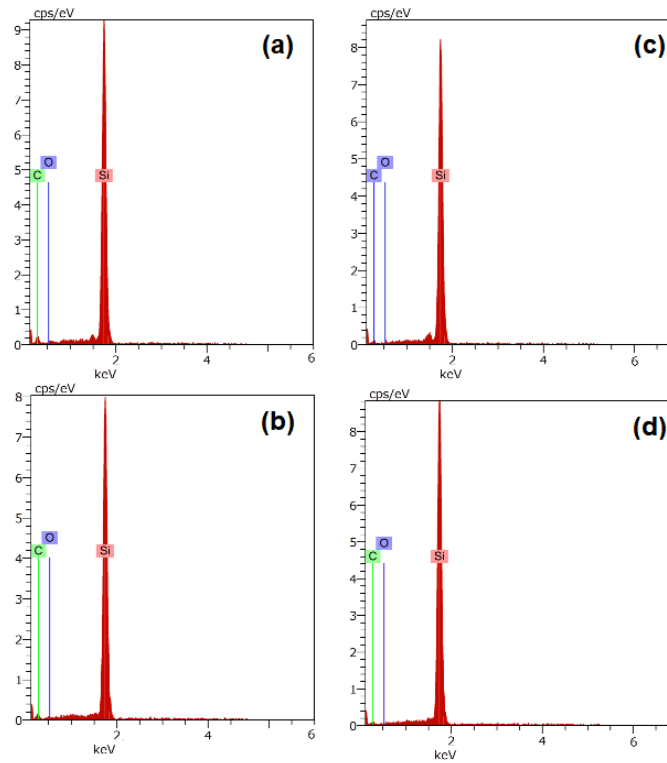


Figura 4.6: EDS de las muestras (a) GO1, (b) GO2, (c) GO3 (d) GOrt.

$\sim 10,56$, $\sim 10,43$ y $\sim 9,76$ respectivamente. El valor en la relación C/O de la muestra GOrt se asemeja al obtenido en la literatura para el óxido de grafeno de ~ 3 ([46],

[63]), sin embargo, para nuestro caso no se cumple de esta manera, debido al bajo contenido de carbono y oxígeno en la muestra, y esto se corrobora mediante los resultados de Raman donde no se evidencia el crecimiento de óxido de grafeno sino de carbono amorfo. También se puede notar que la variación C/O de la muestra GO3 respecto a GO2 no presenta un cambio muy notorio, sin embargo, la estructura de ambas muestras si presentan una gran diferencia dado que en GO2 se cuenta con óxido de grafeno mientras que GO3 no, tal como puede observarse en los análisis de las demás técnicas. La muestra GO1 dispone mayor valor en la relación C/O con un contenido de carbono de $\sim 50\%$, en esta muestra es más claro el crecimiento de GO, no obstante, con una oxidación baja. Dado lo anterior se concluye que para observar el crecimiento de películas de GO en una muestra el contenido de carbono debe ser mayor del 40% y el de oxígeno mayor del 4% , condiciones que se logran a temperaturas del sustrato desde $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

	G01		G02		G03		GOrt	
	unn. C (wt. %)	Atom. C (at. %)	unn. C (wt. %)	Atom. C (at. %)	unn. C (wt. %)	Atom. C (at. %)	unn. C (wt. %)	Atom. C (at. %)
Si	67.09	44.72	71.41	51.79	73.87	56.46	68.18	59.38
C	32.59	50.78	25.96	44.03	22.23	39.74	18.20	36.84
O	3.85	4.50	3.28	4.17	2.84	3.81	2.49	3.78

Tabla 4.1: Porcentaje de masa y átomos

4.5. AFM

Las imágenes en la figura 4.7 corresponden a las mediciones de las muestras GO1 a GOrt usando AFM, con el propósito de conocer el espesor de las muestras, rugosidad y la relación con su morfología y su topográfica de la superficie. Estas medidas son conocidas como “mediciones de altura del depósito o espesor”. Los resultados de esta sección fueron analizados con un barrido de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ para las muestras GO1, GO2 y GO3, la muestra GOrt se analizo con un barrido de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$, todas las muestras se escanearon en modo no contacto.

En los resultados que nos arrojaron las imágenes, muestran que en la GO2 tiene el tamaño de grano máximo entre todas las muestras y la rugosidad máxima. Mientras que las muestras GO1 y GOrt muestra una reducción significativa en los datos del tamaño del grano y rugosidad, aunque la muestra GOrt es la que menor rugosidad presenta a diferencia de las demás. La muestra GO3 presenta el menor espesor, contrario a la muestra GO2 con el máximo espesor. Todos los datos de espesor, rugosidad y tamaño de grano se midieron haciendo una medición promedio en diferentes lugares de la muestra (tabla 4.2). Todos los resultados de espesor, tamaño

de grado y rugosidad se elaboraron en el software Gwyddion. Donde se tomaron 5 distintas regiones de cada muestra, posteriormente se realizó un promedio con su respectiva desviación.

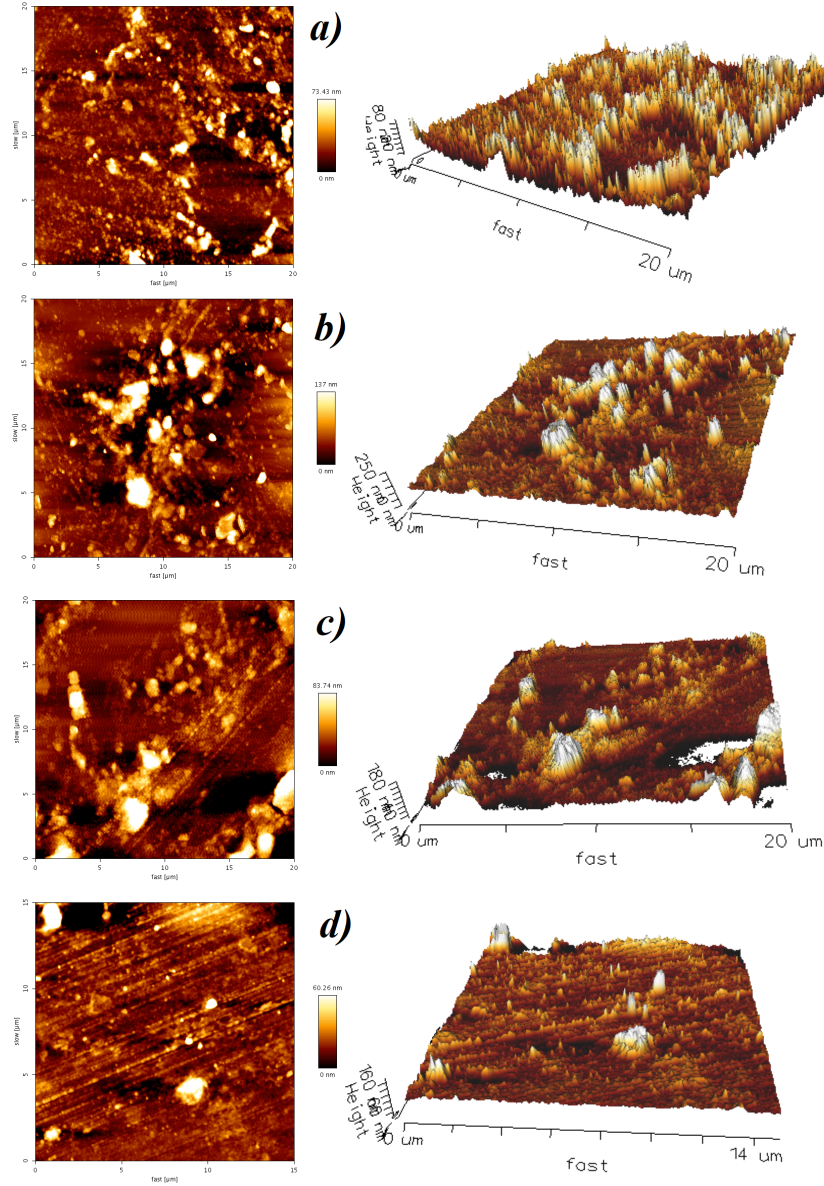


Figura 4.7: Imágenes de AFM, morfología de las muestras, a) GO1; b) GO2; c) GO3; d) GOrt.

En GO1 y GO2 el GO se creció en temperaturas relativamente altas, como se observa en la tabla 4.2 al aumentar la temperatura no aumenta de la misma manera los parámetros de espesor, rugosidad, ni de tamaño de grano. Se atribuye a las macropartículas desprendidas, esto posiblemente dado a la energía del láser y que a

su vez es una desventaja de la técnica PLD debido a que no permite deposiciones totalmente homogéneas.

Muestra	Espesor (nm)	Grano (nm)	Rugosidad (nm)
GO1	$253,9 \pm 48,1$	$16,6 \pm 3,7$	$10,7 \pm 2,8$
GO2	$311,8 \pm 30,6$	$35,3 \pm 7,1$	$23,3 \pm 5,9$
GO3	$184,9 \pm 31,9$	$19,3 \pm 6,9$	$13,4 \pm 4,4$
GOrt	$279,0 \pm 36,3$	$16,3 \pm 10,4$	$9,4 \pm 4,7$

Tabla 4.2: Espesor, grano y rugosidad de las muestras analizada

4.6. Microscopía confocal

Mediante microscopía confocal se analizan las areas de deposición en las diferentes películas. La figura 4.8 muestra las imágenes obtenidas mediante microscopía confocal con aumento de 50x (columna izquierda) y 100x (columna derecha). Las figuras 4.8 (A) y (B) correspondientes a la muestra G01, en las cuales se logra identificar una mayor concentración de crecimiento de carbono y oxígeno en comparación de las demás muestras, esto debido a las islas más brillantes observadas en las imágenes, comprendiendo que las islas oscuras son carbono.

Se encuentra que la muestra GO2, pese a presentar en EDS un porcentaje de carbono alto este se encuentra de forma desordenada y disperso a lo largo de la muestra, dejando solo una pequeña parte con homogeneidad. En relación con las muestras GO3 y GOrt la deposición del carbono presento una formación de islas mayor, sin embargo, en las islas no se identifica claramente la presencia de oxígeno.

Se observa en la figura 4.8 (G), una deposición de islas agrupada, esto debido a la temperatura del sustrato. A bajas temperaturas las islas no se pueden desplazar fácilmente sobre el sustrato.

Como no se evidencia la presencia de oxígeno en las muestras GO3 y GOrt, confirmando que no existe crecimiento de GO en dichas muestras. La muestra GO1 confirma el crecimiento de GO, para la muestra GO2 no hay una clara confirmación de crecimiento.

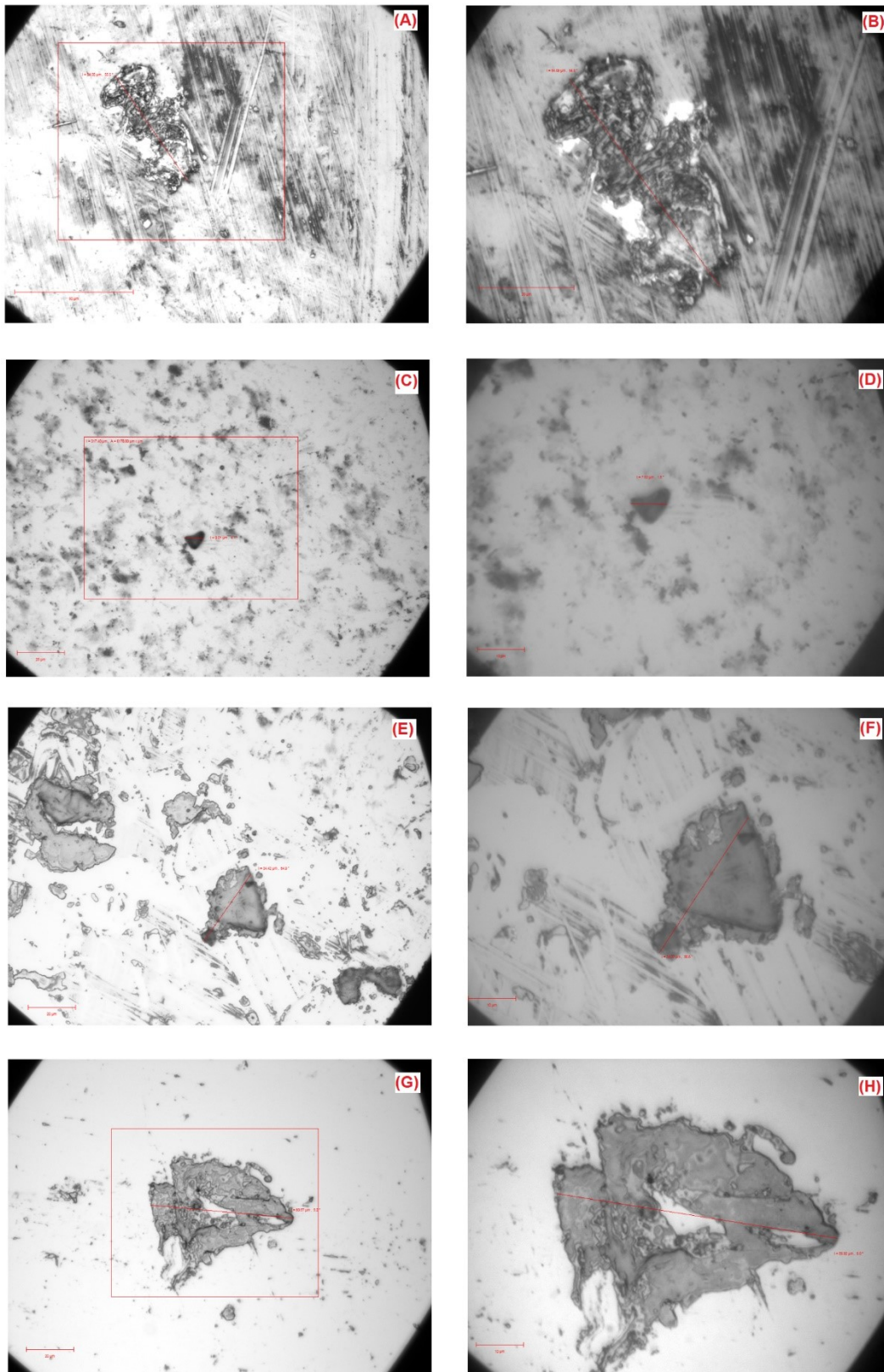


Figura 4.8: Imágenes microscopía confocal de las muestras GO1 (A y B), GO2 (C y D), GO3 (E y F) y GOrt (G y H).

Capítulo 5

CONCLUSIONES

A altas temperaturas del sustrato del orden de $400^{\circ}C$, se sintetiza Óxido de grafeno a partir de un blanco de grafito mediante la técnica de PLD, con un aumento en el tamaño del grano y en la incorporación de carbono y oxígeno en la estructura de GO.

La síntesis de GO mediante PLD es confirmada por los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

El grado de oxidación se incrementa con el aumento de la temperatura del sustrato.

La energía del láser y el blanco utilizado desprendieron macropartículas de carbono al sustrato de silicio, por lo tanto, las películas no son homogéneas y los resultados AFM nos confirma el ensanchamiento de los picos en XRD.

Para la obtención de óxido de grafeno, el porcentaje de carbono en la muestra debe ser superior al 40 % y el porcentaje de oxígeno superior al 4 % y esto se logra con temperaturas a partir de $400^{\circ}C$.

Capítulo 6

TRABAJO FUTURO

Es de gran interés observar los comportamientos al replicar las condiciones de crecimiento (tabla 3.1) a presiones mayores a los 50 *mTorr*, ya que los trabajos previos en el grupo de investigación dan a entender que para presiones mayores a los 50 *mTorr* las películas se oxidaran más, llevando las películas a una oxidación mayor. Los resultados de este trabajo dan a entender que a mayor temperatura del sustrato mayor es su oxidación, por lo tanto, es necesarios observar el comportamiento de las películas a unas temperaturas del sustrato mayores de 500 °C.

Se sugiere elaborar muestras sin el ambiente del gas y a una presión de vacío alta, con temperaturas del sustrato mayores a 500 °C, con el fin de encontrar la relación directa del gas. También se sugiere hacerse sobre sustrato de Si y sobre catalizador de Ni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Matthew J. Allen, «Honeycomb carbon : A Review of Graphene What is graphene ?,» págs. 132-145, 2010.
- [2] A. Alba, «Enfermedad De Vogt-Koyanagi-Harada,» vol. 1906, n.º 1, págs. 666-670, 1999.
- [3] P. Kumar, I. Lahiri y A. Mitra, «Nickel mediated few-layer graphene growth on glass substrates by pulsed laser deposition,» *Results in Physics*, vol. 14, n.º February, pág. 102350, 2019, ISSN: 22113797. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102350. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102350>.
- [4] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov y A. K. Geim, «Novoselov, K. S. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005, 102.pdf,» vol. 102, n.º 30, págs. 10451-10453, 2005.
- [5] C. Faugeras, A. Nerrère, M. Potemski, A. Mahmood, E. Dujardin, C. Berger y W. A. De Heer, «Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study,» *Applied Physics Letters*, vol. 92, n.º 1, págs. 100-103, 2008, ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.2828975.
- [6] M. Qian, Y. S. Zhou, Y. Gao, T. Feng, Z. Sun, L. Jiang e Y. F. Lu, «Production of few-layer graphene through liquid-phase pulsed laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite,» *Applied Surface Science*, vol. 258, n.º 22, págs. 9092-9095, 2012, ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.06.006. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.006>.
- [7] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi y B. H. Hong, «Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,» *Nature*, vol. 457, n.º 7230, págs. 706-710, 2009, ISSN: 00280836. DOI: 10.1038/nature07719. dirección: <http://dx.doi.org/10.1038/nature07719>.

- [8] A. T. Koh, Y. M. Foong y D. H. Chua, «Cooling rate and energy dependence of pulsed laser fabricated graphene on nickel at reduced temperature,» *Applied Physics Letters*, vol. 97, n.º 11, 2010, ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.3489993.
- [9] A. T. Koh, Y. M. Foong y D. H. Chua, «Comparison of the mechanism of low defect few-layer graphene fabricated on different metals by pulsed laser deposition,» *Diamond and Related Materials*, vol. 25, págs. 98-102, 2012, ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/j.diamond.2012.02.014. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2012.02.014>.
- [10] A. E. M. Abd Elhamid, M. A. Hafez, A. M. Aboufotouh e I. M. Azzouz, «Study of graphene growth on copper foil by pulsed laser deposition at reduced temperature,» *Journal of Applied Physics*, vol. 121, n.º 2, 2017, ISSN: 10897550. DOI: 10.1063/1.4973736. dirección: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4973736>.
- [11] T. Tite, V. Barnier, C. Donnet, A. S. Loir, S. Reynaud, J. Y. Michalon, F. Vocanson y F. Garrelie, «Surface enhanced Raman spectroscopy platform based on graphene with one-year stability,» *Thin Solid Films*, vol. 604, págs. 74-80, 2016, ISSN: 00406090. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.03.024. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.03.024>.
- [12] H. Zhang y P. X. Feng, «Fabrication and characterization of few-layer graphene,» *Carbon*, vol. 48, n.º 2, págs. 359-364, 2010, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.09.037. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.037>.
- [13] A. M. Abd Elhamid, A. M. Aboufotouh, M. A. Hafez e I. M. Azzouz, «Room temperature graphene growth on complex metal matrix by PLD,» *Diamond and Related Materials*, vol. 80, págs. 162-167, 2017, ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.11.002. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2017.11.002>.
- [14] K. Wang, G. Tai, K. H. Wong, S. P. Lau y W. Guo, «Ni induced few-layer graphene growth at low temperature by pulsed laser deposition,» *AIP Advances*, vol. 1, n.º 2, págs. 0–9, 2011, ISSN: 21583226. DOI: 10.1063/1.3602855.
- [15] P. Kumar, P. K. Kanaujia, G. Vijaya Prakash, A. Dewasi, I. Lahiri y A. Mitra, «Growth of few- and multilayer graphene on different substrates using pulsed nanosecond Q-switched Nd:YAG laser,» *Journal of Materials Science*, vol. 52, n.º 20, págs. 12 295-12 306, 2017, ISSN: 15734803. DOI: 10.1007/s10853-017-1327-8.

- [16] I. Kumar y A. Khare, «Multi- and few-layer graphene on insulating substrate via pulsed laser deposition technique,» *Applied Surface Science*, vol. 317, págs. 1004-1009, 2014, ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.185. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.185>.
- [17] S. C. Xu, B. Y. Man, S. Z. Jiang, A. H. Liu, G. D. Hu, C. S. Chen, M. Liu, C. Yang, D. J. Feng y C. Zhang, «Direct synthesis of graphene on any nonmetallic substrate based on KrF laser ablation of ordered pyrolytic graphite,» *Laser Physics Letters*, vol. 11, n.º 9, 2014, ISSN: 1612202X. DOI: 10.1088/1612-2011/11/9/096001.
- [18] P. Ren, E. Pu, D. Liu, Y. Wang, B. Xiang y X. Ren, «Fabrication of nitrogen-doped graphenes by pulsed laser deposition and improved chemical enhancement for Raman spectroscopy,» *Materials Letters*, 2017, ISSN: 18734979. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.05.124.
- [19] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski y R. S. Ruoff, «The chemistry of graphene oxide,» *Chemical Society Reviews*, vol. 39, n.º 1, págs. 228-240, 2010, ISSN: 03060012. DOI: 10.1039/b917103g.
- [20] P. Tan, Q. Bi, Y. Hu, Z. Fang, Y. Chen y J. Cheng, «Effect of the degree of oxidation and defects of graphene oxide on adsorption of Cu 2+ from aqueous solution,» *Applied Surface Science*, vol. 423, págs. 1141-1151, 2017, ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.304.
- [21] «II. On the atomic weight of graphite,» *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 10, págs. 11-12, 1860, ISSN: 0370-1662. DOI: 10.1098/rspl.1859.0007.
- [22] W. Peng, H. Li, Y. Liu y S. Song, «A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 230, págs. 496-504, 2017, ISSN: 01677322. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.01.064. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064>.
- [23] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu y J. M. Tour, «Improved synthesis of graphene oxide,» *ACS Nano*, vol. 4, n.º 8, págs. 4806-4814, 2010, ISSN: 1936086X. DOI: 10.1021/nn1006368.
- [24] J. M. O. A. H. R. J.D. Lopez J.P. Cuenca, «Graphite Thin Films Production by Laser Ablation,» *Scientia et technica*, vol. 23, n.º 5, págs. 594-598, 2018, ISSN: 2344-7214. DOI: 10.22517/23447214.18771.

- [25] L. M. Marín., «Análisis Raman en películas de carbono depositadas por ablación láser en sustratos de silicio,» *Tesis de grado para optar al título de Ingenieros Físicos*, 2019.
- [26] F. G. Urrego, «Determinación de las condiciones de crecimiento para la fabricación de películas de grafeno depositadas por ablación láser,» *Tesis de grado para optar al título de Ingenieros Físicos*, 2019.
- [27] A. G. H. J. E. Granada, «Efectos de la presión en la síntesis de películas óxido de grafeno usando PLD,» *Tesis de grado para optar al título de Ingenieros Físicos*, 2019.
- [28] P. Solís Fernández, «Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno,» 2011.
- [29] M. A. A. Franco y L. d. Q. de Estado SÓlido, «Las mil caras del carbono,» *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 99, n.º 1, págs. 69-86, 2005.
- [30] J. M. Tascón, «Materiales de carbono: estructuras y formas,» *Óptica pura y aplicada*, vol. 40, n.º 2, págs. 149-159, 2007.
- [31] J. Sánchez, Z. Calderón y M. García, «Tipos de hibridación del átomo de carbono,» 2017.
- [32] D. Chung, «Review graphite,» *Journal of materials science*, vol. 37, n.º 8, págs. 1475-1489, 2002.
- [33] S. Chehreh Chelgani, M. Rudolph, R. Kratzsch, D. Sandmann y J. Gutzmer, «A review of graphite beneficiation techniques,» *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 37, n.º 1, págs. 58-68, 2016.
- [34] M. J. Allen, V. C. Tung y R. B. Kaner, «Honeycomb carbon: a review of graphene,» *Chemical reviews*, vol. 110, n.º 1, págs. 132-145, 2010.
- [35] V. Chabot, D. Higgins, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen y J. Zhang, «A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment,» *Energy & Environmental Science*, vol. 7, n.º 5, págs. 1564-1596, 2014.
- [36] D. R. Dreyer, A. D. Todd y C. W. Bielawski, «Harnessing the chemistry of graphene oxide,» *Chemical Society Reviews*, vol. 43, n.º 15, págs. 5288-5301, 2014.
- [37] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen y R. S. Ruoff, «Preparation and characterization of graphene oxide paper,» *Nature*, vol. 448, n.º 7152, págs. 457-460, 2007.

- [38] D. W. Johnson, B. P. Dobson y K. S. Coleman, «A manufacturing perspective on graphene dispersions,» *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 20, n.º 5-6, págs. 367-382, 2015.
- [39] X. Qiao, S. Liao, C. You y R. Chen, «Phosphorus and nitrogen dual doped and simultaneously reduced graphene oxide with high surface area as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction,» *Catalysts*, vol. 5, n.º 2, págs. 981-991, 2015.
- [40] E. B. Barros, N. S. Demir, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, A. Jorio, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, «Raman spectroscopy of graphitic foams,» *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 71, n.º 16, págs. 1-5, 2005, ISSN: 10980121. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.165422.
- [41] F. Aguirre, «Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura.,» *Trabajo final master en materiales*, pág. 16, 2015.
- [42] I. Childres, L. A. Jauregui, W. Park, H. Caoa e Y. P. Chena, «Raman spectroscopy of graphene and related materials,» *New Developments in Photon and Materials Research*, págs. 403-418, 2013.
- [43] A. M. Dimiev y J. M. Tour, «Mechanism of graphene oxide formation,» *ACS Nano*, vol. 8, n.º 3, págs. 3060-3068, 2014, ISSN: 1936086X. DOI: 10.1021/nn500606a.
- [44] Z. Ji, X. Shen, Y. Song y G. Zhu, «In situ synthesis of graphene/cobalt nanocomposites and their magnetic properties,» *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 176, n.º 9, págs. 711-715, 2011, ISSN: 09215107. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.02.026. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2011.02.026>.
- [45] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun y S. J. Kim, «The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation,» *Carbon*, vol. 53, págs. 38-49, 2013, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.10.013. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>.
- [46] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour y M. A. Atieh, «XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods,» *Ceramics International*, vol. 45, n.º 11, págs. 14439-14448, 2019, ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.04.165. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>.

- [47] V. Velasco Jimeno, «Nanoestructuras multifuncionales de Fe-Au y Fe-Pt,» Tesis doct., Universidad Complutense de Madrid, 2015.
- [48] E. Manikandan, G. Kavitha y J. Kennedy, «Epitaxial zinc oxide, graphene oxide composite thin-films by laser technique for micro-Raman and enhanced field emission study,» *Ceramics International*, 2014, ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.129.
- [49] C. X-rays, «Analytical Electron Microscopy for Materials Science,» *Materials Today*, vol. 6, n.º 1, pág. 38, 2003, ISSN: 13697021. DOI: 10.1016/s1369-7021(03)00133-0.
- [50] M. C. R. González y J. Castrellón-Urbe, «Microscopio de Fuerza Atómica,» *Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica*, págs. 17-18, 2005.
- [51] A. Nwaneshiudu, C. Kuschal, F. H. Sakamoto, R. Rox Anderson, K. Schwarzenberger y R. C. Young, «Introduction to confocal microscopy,» *Journal of Investigative Dermatology*, vol. 132, n.º 12, págs. 1-5, 2012, ISSN: 15231747. DOI: 10.1038/jid.2012.429. dirección: <http://dx.doi.org/10.1038/jid.2012.429>.
- [52] M. Alshabanat, «Applications of polystyrene/graphite composites in water purification as a semiconductor visible-light photocatalyst for organic pollutant degradation,» *Egyptian Journal of Aquatic Research*, vol. 45, n.º 1, págs. 19-23, 2019, ISSN: 20903278. DOI: 10.1016/j.ejar.2018.11.005. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2018.11.005>.
- [53] P. Chen, H. Li, S. Song, X. Weng, D. He e Y. Zhao, «Adsorption of dodecylamine hydrochloride on graphene oxide in water,» *Results in Physics*, vol. 7, págs. 2281-2288, 2017, ISSN: 22113797. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.06.054. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2017.06.054>.
- [54] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang y S. Nutt, «Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, n.º 38, págs. 7098-7105, 2009, ISSN: 09599428. DOI: 10.1039/b908220d.
- [55] S. Gupta, P. Joshi y J. Narayan, «Electron mobility modulation in graphene oxide by controlling carbon melt lifetime,» *Carbon*, vol. 170, págs. 327-337, 2020, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.07.073. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.073>.

- [56] A. Kathalingam, H. M. S. Ajmal, S. Ramesh, H. S. Kim, S. D. Kim, S. H. Choi, W. Yang, K. K. Kim y H. S. Kim, «Poly(methyl methacrylate)-derived graphene films on different substrates using rapid thermal process: A way to control the film properties through the substrate and polymer layer thickness,» *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, n.º 5, págs. 3752-3763, 2019, ISSN: 22387854. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.06.035.
- [57] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou y Z. Luo, «X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon,» *Carbon*, vol. 45, n.º 8, págs. 1686-1695, 2007, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.03.038.
- [58] Y.-H. Lin, C.-Y. Yang, S.-F. Lin y G.-R. Lin, «Triturating versatile carbon materials as saturable absorptive nano powders for ultrafast pulsating of erbium-doped fiber lasers,» *Optical Materials Express*, vol. 5, n.º 2, pág. 236, 2015, ISSN: 2159-3930. DOI: 10.1364/ome.5.000236.
- [59] F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi y F. Nobili, «Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications,» *Journal of Power Sources*, vol. 269, págs. 873-882, 2014, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.064. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.064>.
- [60] M. N. E. A. Nasim y D. M. Chun, «Formation of few-layer graphene flake structures from graphite particles during thin film coating using dry spray deposition method,» *Thin Solid Films*, vol. 622, págs. 34-40, 2017, ISSN: 00406090. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.12.012. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.012>.
- [61] V. G. Sreeja, G. Vinitha, R. Reshmi, E. I. Anila y M. K. Jayaraj, «Effect of reduction time on third order optical nonlinearity of reduced graphene oxide,» *Optical Materials*, vol. 66, págs. 460-468, 2017, ISSN: 09253467. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.01.042. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.042>.
- [62] G. Sun, X. Li, H. Yan, J. Qiu e Y. Zhang, «Production of nanosized graphite powders from natural graphite by detonation,» *Carbon*, vol. 46, n.º 3, págs. 476-481, 2008, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.12.013.
- [63] D. G. Trikkaliotis, A. C. Mitropoulos y G. Z. Kyzas, «Low-cost route for top-down synthesis of over- and low-oxidized graphene oxide,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 600, n.º April,

- pág. 124928, 2020, ISSN: 18734359. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.124928. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124928>.
- [64] K. V., S. Prakash, R. Rajesh, D. Rammasamy, N. B. Selvaraj, T. Yang, B. Prabakaran y S. Jothi, «Electrodeposition of r-GO/SiC nano-composites on Magnesium and its Corrosion Behavior in Aqueous Electrolyte,» *Applied Surface Science*, vol. 424, págs. 63-71, 2017, ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.02.082. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.082>.
- [65] J. Wang, H. Wang, Y. Wang, J. Li, Z. Su y G. Wei, «Alternate layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets and fibrinogen nanofibers on a silicon substrate for a biomimetic three-dimensional hydroxyapatite scaffold,» *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 2, n.º 42, págs. 7360-7368, 2014, ISSN: 2050750X. DOI: 10.1039/c4tb01324g. dirección: <http://dx.doi.org/10.1039/C4TB01324G>.
- [66] Z. Ye, J. He, L. Ye, B. Zhao, W. Weng y H. Lu, «Highly c-axis oriented LiNbO₃ thin film grown on SiO₂/Si substrates by pulsed laser deposition,» *Materials Letters*, vol. 55, n.º 4, págs. 265-268, 2002, ISSN: 0167577X. DOI: 10.1016/S0167-577X(01)00658-9.
- [67] M. Qian, Y. S. Zhou, Y. Gao, J. B. Park, T. Feng, S. M. Huang, Z. Sun, L. Jiang e Y. F. Lu, «Formation of graphene sheets through laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite,» *Applied Physics Letters*, 2011, ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.3584021.
- [68] K. Kakaei, M. D. Esrafil y A. Ehsani, *Characterization*. 2019, vol. 27, págs. 109-151, ISBN: 9780128145234. DOI: 10.1016/B978-0-12-814523-4.00004-6.
- [69] A. C. Ferrari y D. M. Basko, «Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,» *Nature Nanotechnology*, vol. 8, n.º 4, págs. 235-246, 2013, ISSN: 17483395. DOI: 10.1038/nnano.2013.46. arXiv: 1306.5856. dirección: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- [70] R. Arul, R. N. Oosterbeek, J. Robertson, G. Xu, J. Jin y M. C. Simpson, «The mechanism of direct laser writing of graphene features into graphene oxide films involves photoreduction and thermally assisted structural rearrangement,» *Carbon*, vol. 99, págs. 423-431, 2016, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.12.038. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.12.038>.

- [71] S. Shuai, Y. Liu, C. Zhao, H. Zhu, Y. Li, K. Zhou, W. Ge y J. Hao, «Improved synthesis of graphene oxide with controlled oxidation degree by using different dihydrogen phosphate as intercalators,» *Chemical Physics*, vol. 539, n.º July, pág. 110938, 2020, ISSN: 03010104. DOI: 10.1016/j.chemphys.2020.110938. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110938>.
- [72] A. Kaniyoor y S. Ramaprabhu, «Thermally exfoliated graphene based counter electrode for low cost dye sensitized solar cells,» *Journal of Applied Physics*, vol. 109, n.º 12, 2011, ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.3600231.
- [73] A. M. Dimiev, L. B. Alemany y J. M. Tour, «Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model,» *ACS Nano*, vol. 7, n.º 1, págs. 576-588, 2013, ISSN: 19360851. DOI: 10.1021/nn3047378.